

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-060217

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
C23C 16/40

(21)Application number : 2001-244695

(22)Date of filing : 10.08.2001

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

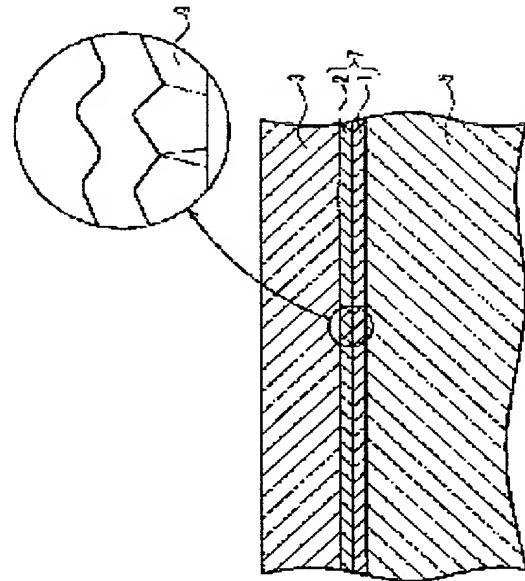
(72)Inventor : ICHIKI KIYOTAKA
KIYOHARA KOICHIRO
FUJISAWA AKIRA

(54) GLASS PLATE WITH CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a glass plate with a conductive film more in a haze rate, taking advantage of irregularities formed on the surface of a base film.

SOLUTION: A base film containing a layer whose main component is a crystalline oxide, and a conductive film whose main component is a crystalline oxide, are formed in this sequence on a glass plate 5 for the formation of a board with a conductive film, where the board without a conductive film has a haze rate of 0.2% or above. The haze rate of the board with a conductive film amounts to 8 to 50%. The board with a conductive film can be obtained by forming the above base film, without using oxygen or even if oxygen of low concentration is used through a CVD method, in which water vapor is used as a main oxidizing agent in place of oxygen.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-60217

(P2003-60217A)

(43)公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 31/04
C 23 C 16/40

識別記号

F I

C 23 C 16/40
H 01 L 31/04

テ-マ-ト- (参考)

4 K 0 3 0
M 5 F 0 5 1

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-244695 (P2001-244695)

(22)出願日

平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72)発明者 市来 聖敬

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 清原 康一郎

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

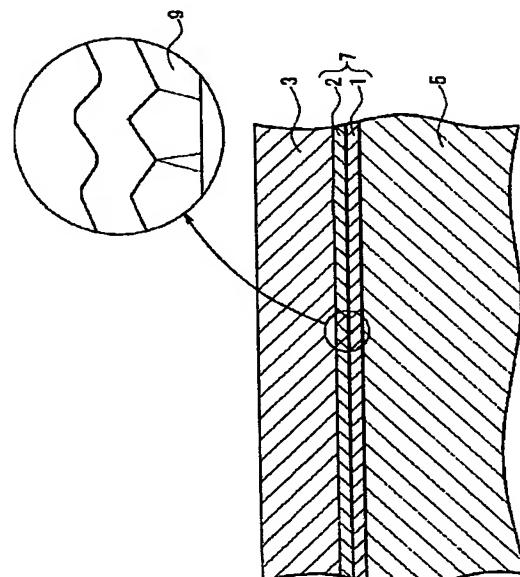
最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電膜付きガラス板

(57)【要約】

【課題】下地膜表面の凹凸を利用して、導電膜付きガラス板のヘイズ率をさらに引き上げる。

【解決手段】ガラス板5上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とがこの順に形成され、この導電膜を除去した状態で測定したヘイズ率が0.2%以上である導電膜付き基板とする。この導電膜付き基板全体のヘイズ率は、8%~50%に達する。この導電膜付き基板は、下地膜の上記層を、酸素を用いないか、用いたとしても低濃度とし、これに代えて水蒸気を主要な酸化剤として用いるCVD法により成膜することにより得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス板上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とがこの順に形成された導電膜付きガラス板であって、前記導電膜を除去した状態で測定したヘイズ率が0.2%以上であることを特徴とする導電膜付きガラス板。

【請求項2】導電膜を含む状態で測定したヘイズ率が8%以上である請求項1に記載の導電膜付きガラス板。

【請求項3】導電膜が不純物をドープした酸化錫膜である請求項1または2に記載の導電膜付きガラス板。

【請求項4】下地膜における結晶性酸化物が、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の導電膜付きガラス板。

【請求項5】下地膜が、ガラス板側から順に、結晶性酸化物を主成分とする層と珪素含有化合物を主成分とする層とを含む請求項1～4のいずれかに記載の導電膜付きガラス板。

【請求項6】結晶性酸化物を主成分とする層の厚さに対する珪素含有酸化物を主成分とする層の厚さの比率が、0.1以上2.0以下である請求項5に記載の導電膜付きガラス板。

【請求項7】下地膜の膜厚が200nm以下である請求項1～6のいずれかに記載の導電膜付きガラス板。

【請求項8】導電膜の付着力が65mN以上である請求項1～7のいずれかに記載の導電膜付きガラス板。ただし、付着力は、JIS R 3255-1997「ガラスを基板とした薄膜の付着性試験」に基づいて測定した値である。

【請求項9】導電膜を除去した状態で測定した可視光透過率が80%以上である請求項1～8のいずれかに記載の導電膜付きガラス板。

【請求項10】ガラス板上またはガラス板製造工程におけるガラスリボン上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とをこの順に形成する導電膜付きガラス板の製造方法であって、

前記層を、水蒸気を含有し、酸素濃度が15モル%以下である被膜形成ガスを用いた化学気相法により形成することを特徴とする導電膜付きガラス板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電膜付きガラス板およびその製造方法に関する。この導電膜付きガラス板は、特に光電変換装置用基板として適した特性を有する。

【0002】

【従来の技術】導電膜付きガラス板は、薄膜型太陽電池（薄膜型光電変換装置）用基板、LOW-Eガラスなど

として用いられている。導電膜付きガラス板のガラス板と導電膜との間には、ガラス板中のアルカリ成分の導電膜への拡散を防止するために下地膜が形成されることがある。ナトリウムなどのアルカリ成分が導電膜へと拡散すると、導電膜の特性が劣化するからである。下地膜の代表的な材料は、酸化珪素であり、導電膜を構成する代表的な導電性酸化物は、フッ素、アンチモンなどの不純物をドープして導電性を高めた酸化錫膜である。

【0003】導電膜表面に露出した酸化物結晶粒（例えば酸化錫結晶粒）による表面凹凸は、薄膜型太陽電池（薄膜型光電変換装置）の光電変換層に光を閉じ込めて光電変換効率の向上に寄与する。大きな光閉じこめ効果を得るためにには、表面凹凸を反映するヘイズ率も高いほうがよい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来は、導電膜の表面形状や成膜条件に種々の検討が重ねられてきた。しかし、下地膜の表面（下地膜と導電膜との界面）の形状に起因する光閉じこめ効果については、これまで注目されていない。なお、特開2000-261013号公報には、下地膜の凹凸により導電膜の付着力を高めることができると記載されているが、この凹凸は、光閉じこめ効果の補強を目指していないこともあり、これによるヘイズ率の増加がほとんどない程度に止まっている。本発明は、下地膜の表面形状を制御して導電膜付き基板全体のヘイズ率を高くすることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の導電膜付き基板は、ガラス板上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とがこの順に形成され、この導電膜を除去した状態で測定したヘイズ率が0.2%以上、例えば0.2%～3%であることを特徴とする。

【0006】従来の下地膜は、アルカリ成分の拡散防止などを主目的としていたこともあって、そのヘイズ率は、0.1%以下に過ぎなかった。しかし、本発明の導電膜付き基板によれば、下地膜自体によって0.2%以上のヘイズ率を得ることができる。この下地膜を用いれば、導電膜を含む状態で測定したヘイズ率が8%以上、例えば10～50%、好ましくは20%以上である導電膜付きガラス板を得ることができる。この下地膜を形成する一つの手法は、後述するように、化学気相法（CVD法）による成膜において、酸素を用いないか、用いたとしても低濃度とし、これに代えて水（水蒸気）を主要な酸化剤として用いることである。

【0007】すなわち、本発明の導電膜付きガラス板の製造方法は、ガラス板上またはガラス板製造工程におけるガラスリボン上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とをこの順に形成するに際し、上記層を、水蒸気を含有し、

酸素濃度が15モル%以下である被膜形成ガスを用いた化学気相法(CVD法)により形成することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。図1は、本発明の光電変換装置用基板の一例を示す断面図である。この基板では、ガラス板5の平滑な表面上に、第1下地層1および第2下地層2からなる下地膜7と、導電膜3とが順に積層されている。第1下地層の表面(第2下地層との界面)には、結晶粒9の成長に伴って凹凸が現れる。本発明では、結晶粒9を従来よりも大きく成長させることにより、下地膜のヘイズ率を向上させた。

【0009】第1下地層1は、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種を主成分とする結晶性の被膜であることが好ましい。主成分とは、慣用のとおり、50重量%以上を占める成分を指す。したがって、「主成分」の使用により微量成分の添加は排除されない。第1下地層には、フッ素、塩素その他の微量成分が含まれていても構わない。その他の成分を含む層の一例は、珪素を含有する酸化錫膜(SnSiO)である。

【0010】図示したように、結晶性酸化物を主成分とする第1下地層1上に、第2下地層2を積層してもよい。この層は、光学干渉を利用した光沢や反射率の低減、ガラス中のアルカリ成分の確実な拡散防止などに有用である。第2下地層としては、珪素含有化合物を主成分とする層が好適である。珪素含有化合物としては、酸化珪素、酸炭化珪素(SiOC)、錫を含有する酸化珪素(SiSnO)などが挙げられる。

【0011】導電膜3は、酸化錫を主成分としていることが好ましい。酸化錫には、導電性の向上のために、フッ素、アンチモンなどの微量成分を添加するとよい。添加する元素の量は特に制限されないが、フッ素であれば0.03~1.5モル%が適当である。導電膜の主成分として、酸化亜鉛などその他の結晶性酸化物を用いても構わない。

【0012】上記各膜の好ましい膜厚を以下に例示する。カッコ内は、さらに好ましい膜厚範囲である。

第1下地層：10nm~120nm(20nm~90nm)

第2下地層：10nm~100nm(20nm~90nm)

導電膜：400nm~1200nm(600nm~1000nm)

【0013】ただし、第1下地層の膜厚(T_1)に対する第2下地層の膜厚(T_2)の比率(T_2/T_1)は、0.1~2.0、製造条件によっては0.1~1.4、特に0.3~1.0の範囲が好適である。この比率が低すぎると導電膜の電気特性が低下することがあり、逆に

高すぎると孔の上部が平坦化されてヘイズ率が低下することがある。

【0014】導電性を確保するために、導電膜は、上記程度に厚く形成する必要があるが、結晶性被膜の厚膜化には、膜剥離の問題が伴う。結晶粒が大きく成長し、結晶粒が押し合って内部応力が発生するからである。下地膜の表面凹凸は、導電膜の付着力の向上に寄与することが知られている(いわゆるアンカー効果)。アンカー効果により、導電膜の付着力は、4.5mN程度にまで高めることができる(特開2000-261013公報の実施例では、最高4.5.1mNの付着力が得られている)。付着力の改善のみを目的とする場合には、この程度の向上でも、実用上、一応の効果を得ることはできる。しかし、後述する実施例から明らかなように、4.5mN程度の付着力を有する下地膜からは、従来と同程度(0.1%程度)のヘイズ率しか得られない。下地膜のヘイズ率の向上は、それ自体は僅かであっても、導電膜を形成した状態でのヘイズ率を大きく押し上げるため、光閉じこめ効果を大幅に改善する。

【0015】しかも、後述するように、本発明の下地膜を用いれば、導電膜の付着力が、6.5mN以上、さらには従来の上限(4.5mN)の2倍以上にまで高くなることが確認された。本発明は、ガラス板上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜と、結晶性酸化物を主成分とする導電膜とがこの順に形成され、この導電膜の付着力が6.5mN以上、さらには7.0mN以上、特に9.0mN以上である導電膜付きガラス板を提供するものもある。このように、本発明によれば、導電膜の付着力が従来よりも大幅に改善された導電膜付きガラス板を得ることができる。

【0016】このような下地膜の改善は、被膜形成ガスの成分や成膜温度の改良により実現されたものである。したがって、膜厚が従来と同程度であっても(例えば下地膜の膜厚が200nm以下、好ましくは150nm以下)、高いヘイズ率を得ることができる。下地膜を厚くするとヘイズ率は増加するが、厚すぎると下地膜は、それ自体が剥離しやすくなったり、可視光透過率を低下させるという問題を引き起こす。可視光透過率の低下は、光電変換効率の低下など望ましくない影響を及ぼす。しかし、本発明によれば、導電膜を除去した状態において、可視光透過率が8.0%以上でありながらヘイズ率が0.2%以上の導電膜付きガラス板を得ることも可能である。

【0017】本発明の基板は、図示した形態や上記説明に限定されるわけではない。例えば、下地層(特に第1下地層)は必ずしも完全に連続した被膜である必要はない、この層の一部に孔などの欠陥が存在していてもよい。下地膜が、さらに追加の層を含んでいても構わない。導電膜は、複数層からなる膜であってもよく、さらにその上部に保護膜が形成されていてもよい。製法も、

以下に例示する方法が好適であるが、これに制限されるわけではなく、基板として予め成形したガラス板を用いてもよい。

【0018】上記基板を工業的に量産する好ましい方法としては、フロートガラス製造工程において、ガラスリボンが有する熱を利用するにより、上記各膜をガラスリボンのトップ面に順次堆積するオンラインCVD法を挙げることができる。ここで、トップ面とは、フロート製法中、フロートバスにおいて、錫浴に接して成形される面（ボトム面）と反対側の面である。

【0019】フロート法におけるガラスリボン表面にCVD法により薄膜を形成するための装置の一例を図3に示す。この装置では、溶融したガラス原料が窯11から錫フロート槽12へと流れ出し、この槽内の錫浴15上で帯状に成形されて下流側へと移動する。槽内には、ガラスリボン10の直上に所定個数のコータ16（図示した形態では3つのコータ16a、16b、16c）が配置されている。コータの数や配置は、形成する被膜の種類や厚さに応じて適宜選択できる。これらのコータから、気化した原料（被膜形成ガス）がガラスリボン10の表面に供給され、膜が積層されていく。なお、ガラスリボン10の温度は、コータ16の直前で所定温度となるように、錫フロート槽12内に配置されたヒーターおよびクーラー（図示省略）により制御される。錫フロート槽12内で被膜が形成されたガラスリボン10はロール17によって引き上げられ、徐冷炉13で冷却され、さらに下流側で所定の大きさに切断される。

【0020】第1下地層の結晶粒を大きくするためにには、高い基板温度、高い水蒸気濃度、低い酸素濃度が有効である。この層を成膜するときのガラス温度は、600°C以上、特に650°C以上であって、750°C以下が好適である。水蒸気の濃度は、酸素濃度よりも高いことが好ましい。水蒸気を、被膜形成ガスにおける最大濃度の酸素含有化合物として、これを主要な酸化剤として金属の酸化を行うとよい。酸素濃度は、低いほうがよく、例えば、15モル%以下、特に10モル%以下が好適であるが、光線透過率を考慮すると5モル%以上がよい。本発明による下地膜の好ましい製造方法の一例は、ガラス（ガラス板またはガラスリボン）上に、結晶性酸化物を主成分とする層を含む下地膜を形成する際に、600°C以上のガラス上における、最もモル濃度が高い酸化剤として水蒸気を含む被膜形成ガスを用いたCVD法により、上記層を成膜することを特徴とする。好ましい水蒸気濃度は、5～40モル%である。

【0021】CVD法により酸化錫膜を形成する場合の錫原料としては、モノブチル錫トリクロライド、四塩化錫、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジクロライド、テトラメチル錫などが挙げられる。第1の下地膜を成膜する際には、モノブチル錫トリクロライド、ジメチル錫ジクロライドなどの有

機錫塩化物が好適である。酸化原料としては、酸素、水蒸気、乾燥空気などを用いればよい。導電膜にフッ素を添加する場合のフッ素原料としては、フッ化水素、トリフルオロ酢酸、プロモトリフルオロメタン、クロロジフルオロメタンなどが挙げられる。

【0022】酸化チタン膜、酸化インジウム膜または酸化亜鉛膜を形成する場合には、上記錫原料に代えて、例えば、その金属の塩化物（四塩化チタン、二塩化亜鉛など）を用いればよい。

【0023】CVD法により酸化珪素を主成分とする薄膜を形成する場合、珪素原料としては、モノシラン、ジシラン、トリシラン、モノクロロシラン、1,2-ジメチルシラン、1,1,2-トリメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメチルジシラン、テトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケートなどが挙げられる。この場合の酸化原料としては、酸素、水蒸気、乾燥空気、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、オゾンなどが適用である。なお、モノシランなど反応性の極めて高い原料を使用する場合には、エチレン、アセチレン、トルエンなどの不飽和炭化水素ガスを添加して反応性を制御してもよい。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

【0025】以下の実施例、比較例では、上記で説明したように複数のコータを用い、CVD法により、ガラスリボン表面に薄膜を積層した。成膜の際には、錫フロート槽空間に98体積%の窒素と2体積%の水素からなる混合ガスを供給し、槽外よりもやや高圧となるように維持した。錫フロート槽内に、溶融したソーダライムガラス生地を流し込み、成形して厚み4mmのガラスリボンとした。槽内でトップ面に所定の薄膜を積層したガラスリボンは徐冷炉で徐冷し、さらに下流側で洗浄、乾燥、切断した。以下、具体的な成膜方法について説明する。

【0026】（実施例1）最上流側に位置するコータ直前のガラスリボン表面温度を720°Cとし、このコータから、ジメチル錫ジクロライド（DMT）、水蒸気、酸素、窒素からなる混合ガスを供給した。ここで、水蒸気および酸素の濃度は、それぞれ、混合ガスの25モル%、7モル%とした。続けて、下流側のコータから、モノシラン、エチレン、酸素、窒素からなる混合ガスを供給した。引き続き、さらに下流側のコータから、DMT、酸素、水蒸気、窒素、フッ化水素からなる混合ガスを供給した。こうして、ガラスリボンのトップ面に膜厚が約40nmの酸化錫膜（第1下地層）、膜厚が約20nmの酸化珪素膜（第2下地層）、膜厚が約700nmのフッ素含有酸化錫膜（導電膜）がこの順に積層された供試体を得た。

【0027】（実施例2）酸化錫膜の膜厚を約44nm

とした以外は、実施例1と同様にして供試体を得た。

【0028】(実施例3)酸化錫膜の膜厚を約50nmとした以外は、実施例1と同様にして供試体を得た。

【0029】(比較例1)酸化錫膜を形成するための混合ガスにおいて、水蒸気および酸素の濃度を、それぞれ、0モル%、25モル%とした以外は、実施例1と同様のガラス温度、混合ガスを適用して、膜厚が約56nmの酸化錫膜、膜厚が約20nmの酸化珪素膜、膜厚が約700nmのフッ素含有酸化錫膜がこの順に積層された供試体を得た。

【0030】(比較例2)最上流側に位置するコータ直前のガラスリボン表面温度を750°Cとし、このコータから、ジメチル錫ジクロライド(DMT)、酸素、ヘリウム、窒素からなる混合ガスを供給した。続けて、下流側のコータから、実施例1と同様の混合ガスを供給して、ガラスリボンのトップ面に膜厚が約30nmの酸化錫膜、膜厚が約30nmの酸化珪素膜、膜厚が約700nmのフッ素含有酸化錫膜がこの順に積層された供試体*

(表1)

	ヘイズ率(%)		付着力 (mN)
	下地膜のみ	導電膜付き	
実施例1	0.2	8.2	82
実施例2	0.3	11.3	91
実施例3	2.0	17.6	102
比較例1	0.1	7.5	45
比較例2	0.1	6.0	38

【0034】実施例1～3の結果を比較すると、製造条件が同じであれば、第1下地層が厚くなるほど、下地膜のヘイズ率も高くなることがわかる。また、下地膜のヘイズ率の向上が僅かであっても、導電膜を形成した状態でのヘイズ率は大幅に向上することも確認できる。比較例1によれば、導電膜の付着力が45mN程度の状態では、ヘイズ率は0.1%程度に止まる。

※【0035】(実施例4～7、比較例3)実施例1と同様の製造条件により、酸化錫膜(第1下地層)と酸化珪素膜(第2下地層)との膜厚を適宜調整した複数の供試体を製造し、各供試体について、導電膜を除去した状態での可視光透過率とヘイズ率、および導電膜の付着力を測定した。結果を表2に示す。

※【0036】(表2)

	酸化錫膜 T1 (nm)	酸化珪素膜 T2 (nm)	可視光透 過率(%)	ヘイズ率 (%)	付着力 (mN)
実施例4	90	45	83.6	2.0	200
実施例5	60	30	85.9	0.8	130
実施例6	50	50	87.2	0.6	102
実施例7	40	30	87.1	0.3	75
比較例3	30	45	88.0	0.1	45

【0037】表2に示した各実施例からは、0.2%以上、場合によっては0.6%以上、特に0.8%以上の高いヘイズ率と、上記程度に大きな付着力とを有しながら、さらに、8.0%以上、特に8.3%以上、場合によっ

ては8.5%以上の高い可視光透過率も兼ね備えた導電膜付きガラス板が得られた。これらのガラス板は、下地膜の膜厚(合計厚み)が150nm以下、さらに135nm以下、場合によっては100nm以下に制限されてい

るにもかかわらず、高いヘイズ率を実現している。これに対し、比較例3では、ヘイズ率が十分に向上しなかった。この製造条件下では、下地膜の比率(T_2/T_1)がやや高すぎたために、下地膜の表面が平坦化した影響と考えられる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来よりもヘイズ率が高い導電膜付きガラス板を得ることができる。このガラス板は、導電膜の付着力が飛び抜けて高く、信頼性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電膜付きガラス板の一形態の断面図である。

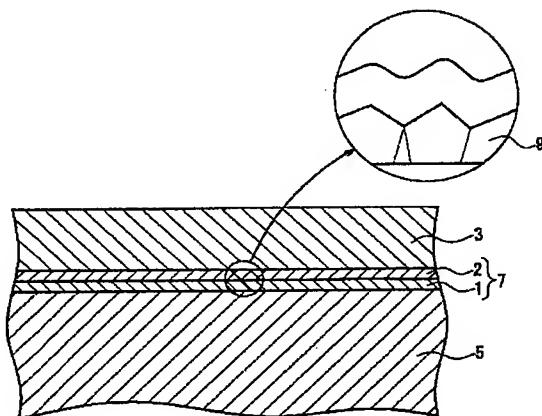
【図2】本発明の導電膜付きガラス板を製造するため用いられる装置の構成を示す図である。

*【符号の説明】

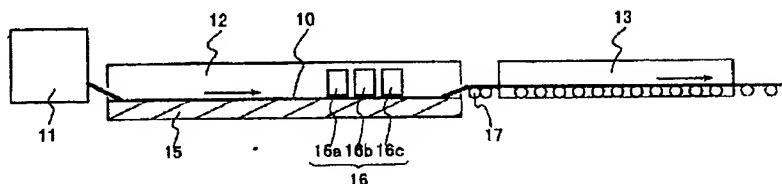
- 1 第1下地層
- 2 第2下地層
- 3 導電膜
- 5 ガラス板
- 7 下地膜
- 9 結晶粒
- 10 ガラスリボン
- 11 溶融窯
- 12 錫フロート槽
- 13 徐冷炉
- 15 錫浴
- 16 コータ
- 17 ロール

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤沢 章

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
日本板硝子株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA06 AA09 AA14
AA17 AA18 BA42 BA44 BA45
BA46 CA06 FA10 LA16
5F051 CB12 FA03 FA08 FA19 GA03
HA07